

PCT/JP03/13449

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.10.03 RECEIVED
04 DEC 2003
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 6 1 5 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 0 6 1 5 3]

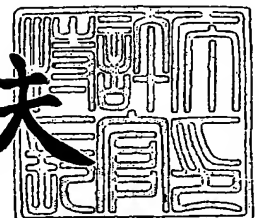
出 願 人
Applicant(s): 高 島 正 之
 清 川 メ ッ キ 工 業 株 式 有 限 公 司
 株 式 有 限 公 司 田 中 化 学 研 究 所
 日 華 化 学 株 式 有 限 公 司
 日 本 板 硝 子 株 式 有 限 公 司

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 5 9 5 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 T102113600

【提出日】 平成14年10月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明の名称】 燃料電池用電極と電解質複合体およびそれらの製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市経田 1 丁目 1 0 5 番 3 号

【氏名】 高島 正之

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市灯明寺町 5 2 - 2 0 - 3

【氏名】 米沢 晋

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市和田中 1 丁目 1 5 1 8

【氏名】 松村 勇一

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市和田中 1 丁目 4 0 4 番地

【氏名】 清川 肇

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0 株式会社田
中化学研究所内

【氏名】 嶋川 守

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市文京 4 丁目 2 3 番 1 号 日華化学株式会社
内

【氏名】 塚谷 才英

【発明者】**【住所又は居所】** 千葉県千葉市中央区千葉寺町 886-1-716**【氏名】** 藤田 浩示**【特許出願人】****【住所又は居所】** 福井県福井市経田 1丁目 105番 3号**【氏名又は名称】** 高島 正之**【特許出願人】****【識別番号】** 390036364**【住所又は居所】** 福井県福井市和田中 1丁目 414番地**【氏名又は名称】** 清川メッキ工業株式会社**【特許出願人】****【識別番号】** 592197418**【住所又は居所】** 福井県福井市白方町 45字砂浜割 5番 10**【氏名又は名称】** 株式会社田中化学研究所**【特許出願人】****【識別番号】** 000226161**【住所又は居所】** 福井県福井市文京 4丁目 23番 1号**【氏名又は名称】** 日華化学株式会社**【特許出願人】****【識別番号】** 000004008**【住所又は居所】** 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7番 28号**【氏名又は名称】** 日本板硝子株式会社**【代理人】****【識別番号】** 100107308**【住所又は居所】** 大阪府大阪市北区豊崎 5丁目 8番 1号**【弁理士】****【氏名又は名称】** 北村 修一郎**【電話番号】** 06-6374-1221

【選任した代理人】

【識別番号】 100114959

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区豊崎5丁目8番1号

【弁理士】

【氏名又は名称】 山▲崎▼ 徹也

【電話番号】 06-6374-1221

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049700

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013531

【包括委任状番号】 0003452

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電極と電解質複合体およびそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなる燃料電池用電極。

【請求項 2】 前記熱可塑性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ABS樹脂、ポリアミド (PA)、ポリスルホン (PSU)、AS樹脂、ポリスチレン (PS)、塩化ビニリデン樹脂 (PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル (PFE)、メチルペンテン樹脂、および、メタクリル酸樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつである請求項 1 に記載の燃料電池用電極。

【請求項 3】 固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電極からなる燃料電池用電解質複合体であって、

前記一対の電極のそれぞれが、通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなる燃料電池用電解質複合体。

【請求項 4】 メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して製造する燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 5】 前記粉粒体の粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ である請求項 4 に記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 6】 前記金属皮膜が、Ni 皮膜、Ni 系合金皮膜、Ni 系複合皮膜、Cu 皮膜、Cu 系合金皮膜、Cu 系複合皮膜、Au 皮膜、Pt 皮膜、Pt 系合金皮膜、Pd 皮膜、Rh 皮膜、および、Ru 皮膜の群の中から選ばれたひとつである請求項 4 または 5 に記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 7】 前記金属皮膜が、Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-B の群の中から選ばれたひとつの皮膜である請求項 4 または 5 に記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 8】 前記金属皮膜を形成する際に、金属以外の微粒子を前記金属

皮膜中に包含させ、その微粒子が、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ABS樹脂、ポリアミド (PA)、ポリスルホン (PSU)、AS樹脂、ポリスチレン (PS)、塩化ビニリデン樹脂 (PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル (PFE)、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素 (C)、触媒担持微粒子、および、熱硬化性樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつである請求項 4 または 5 に記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 9】 固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電極からなる燃料電池用電解質複合体の製造方法であって、

メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して前記一対の電極を製造し、

その一対の電極のそれぞれにおける片面に前記触媒を介在させた状態で前記電解質膜を接合し、両電極の前記電解質膜どうしを接合して製造する燃料電池用電解質複合体の製造方法。

【請求項 10】 固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電極からなる燃料電池用電解質複合体の製造方法であって、

メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して前記一対の電極を製造し、

その一対の電極を前記電解質膜の両面に対し前記触媒を介在させた状態で接合して製造する燃料電池用電解質複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用電極とその製造方法、および、固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電極からなる燃料

電池用電解質複合体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池の単セルは、例えば、フッ素樹脂系イオン交換膜からなる電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一对の電極により構成され、一对の電極の外側には、酸素と水素ガスを供給するためのガス流路が設けられている。

通常、電解質膜はきわめて薄くて自立性がなく、かつ、その両面に接合される電極もカーボン紙などで形成されているので、電解質膜と一对の電極により構成される電解質複合体も自立性がない。

そこで、従来では、両電極の外側に自立可能なカーボン製のセパレータを配設するとともに、そのセパレータの内面にガス流路用の溝を形成し、両セパレータにより電解質複合体を挟んで自立できるように一体化していた（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

【特許文献1】

特開2001-325970号公報（図1および図4）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上述した従来技術では、電解質複合体に自立性を持たせるためにカーボン製セパレータを組み付けることが不可欠となるばかりか、カーボン製セパレータの全面にガス流路用の溝を切削加工しなければならない、そのセパレータに対する溝の切削加工が、燃料電池のコスト高を招く大きな要因となっていた。

それに加えて、セパレータに溝を切削する必要があることから、セパレータ自体がある程度の厚みを有することが必要で、そのため、燃料電池の単セルの厚みが厚くなり、一般に5mm程度の厚みを有していた。

【0005】

本発明は、このような従来の問題点に着目したもので、その目的は、燃料電池のコストダウンと薄型化の可能な燃料電池用電極と電解質複合体を提供し、さら

に、その燃料電池用電極と電解質複合体の製造方法をも提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明の特徴構成は、通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなる燃料電池用電極にある。

【0007】

請求項1の発明の特徴構成によれば、燃料電池用電極が、通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなるので、そのマトリクス状の金属により通電が確保されて、燃料電池用電極に必要な条件、つまり、通気性や通電性を備えながら、同時に、熱可塑性樹脂による自立性も備えることになる。

したがって、殊更、セパレータなどによって自立性を持たせる必要はなく、例えば、プレス加工により電極そのものにガス流路用の溝を形成することも可能で、この燃料電池用電極を使用することにより、燃料電池のコストダウンを図ることができ、かつ、後述の実施例で示すように、例えば、従来5mm程度あった単セルの厚みを3.4～3.6mm程度に抑えることができ、燃料電池の薄型化を図ることができる。

【0008】

請求項2の発明の特徴構成は、上述の燃料電池用電極であって、前記熱可塑性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ABS樹脂、ポリアミド（PA）、ポリスルフォン（PSU）、AS樹脂、ポリスチレン（PS）、塩化ビニリデン樹脂（PVDC）、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル（PFE）、メチルペンテン樹脂、および、メタクリル酸樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつであるところにある。

【0009】

請求項2の発明の特徴構成によれば、燃料電池用電極を構成する熱可塑性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン（PE）、ポリブ

ロピレン（PP）、ABS樹脂、ポリアミド（PA）、ポリスルフォン（PSU）、AS樹脂、ポリスチレン（PS）、塩化ビニリデン樹脂（PVDC）、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル（PFE）、メチルペンテン樹脂、および、メタクリル酸樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつであるから、燃料電池用電極に必要な条件を十分に備え、しかも、必要な自立性も備えていて望ましい。

【0010】

請求項3の発明の特徴構成は、固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一对の電極からなる燃料電池用電解質複合体であって、前記一对の電極のそれぞれが、通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなるところにある。

【0011】

請求項3の発明の特徴構成によれば、固体高分子型の電解質膜の両面に触媒を介在させて接合される一对の電極のそれぞれが、通気性を有する多孔質の熱可塑性樹脂と、その熱可塑性樹脂に三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなるので、そのマトリクス状の金属によって電極における通電が確保されて、燃料電池用電解質複合体に必要な条件を備えながら、電極の熱可塑性樹脂によって電解質複合体そのものが自立性を備えることになる。

したがって、殊更、セパレータなどによって自立性を持たせる必要はなく、例えば、プレス加工により電極そのものにガス流路用の溝を形成することも可能で、この燃料電池用電解質複合体を使用することにより、燃料電池のコストダウンと薄型化を図ることができる。

【0012】

請求項4の発明の特徴構成は、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して製造する燃料電池用電極の製造方法にある。

【0013】

請求項4の発明の特徴構成によれば、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多

数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して燃料電池用電極を製造するので、請求項1で述べたような顕著な効果を有する電極であるにもかかわらず、メッキ処理と圧接接合処理などの比較的簡単な処理で容易に製造することができ、燃料電池の更なるコストダウンが可能となる。

【0014】

請求項5の発明の特徴構成は、上述の燃料電池用電極の製造方法であって、前記粉粒体の粒径が、 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ であるところにある。

【0015】

請求項5の発明の特徴構成によれば、燃料電池用電極を製造するに際し、熱可塑性樹脂の粉粒体として、その粒径が $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ のものを使用することにより、電極に必要な通気性と通電性を確実に兼ね備えることになる。

【0016】

請求項6の発明の特徴構成は、上述の燃料電池用電極の製造方法であって、前記金属皮膜が、Ni皮膜、Ni系合金皮膜、Ni系複合皮膜、Cu皮膜、Cu系合金皮膜、Cu系複合皮膜、Au皮膜、Pt皮膜、Pt系合金皮膜、Pd皮膜、Rh皮膜、および、Ru皮膜の群の中から選ばれたひとつであるところにある。

【0017】

請求項6の発明の特徴構成によれば、燃料電池用電極を製造するに際し、熱可塑性樹脂の粉粒体の表面に形成される金属皮膜が、Ni皮膜、Ni系合金皮膜、Ni系複合皮膜、Cu皮膜、Cu系合金皮膜、Cu系複合皮膜、Au皮膜、Pt皮膜、Pt系合金皮膜、Pd皮膜、Rh皮膜、および、Ru皮膜の群の中から選ばれたひとつであるから、電極に必要な通電性を備えていて望ましい。

【0018】

請求項7の発明の特徴構成は、上述の燃料電池用電極の製造方法であって、前記金属皮膜が、Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-Bの群の中から選ばれたひとつの皮膜であるところにある。

【0019】

請求項7の発明の特徴構成によれば、燃料電池用電極を製造するに際し、熱可

塑性樹脂の粉粒体の表面に形成される金属皮膜が、Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-Bの群の中から選ばれたひとつの皮膜であるから、この場合にも、電極に必要な通電性を備えていて望ましい。

【0020】

請求項8の発明の特徴構成は、上述の燃料電池用電極の製造方法であって、前記金属皮膜を形成する際に、金属以外の微粒子を前記金属皮膜中に包含させ、その微粒子が、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ABS樹脂、ポリアミド（PA）、ポリスルホン（PSU）、AS樹脂、ポリスチレン（PS）、塩化ビニリデン樹脂（PVDC）、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル（PFE）、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素（C）、触媒担持微粒子、および、熱硬化性樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつであるところにある。

【0021】

請求項8の発明の特徴構成によれば、燃料電池用電極を製造するに際し、熱可塑性樹脂の粉粒体の表面に金属皮膜を形成する際に、金属以外の微粒子を前記金属皮膜中に包含させ、その微粒子が、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ABS樹脂、ポリアミド（PA）、ポリスルホン（PSU）、AS樹脂、ポリスチレン（PS）、塩化ビニリデン樹脂（PVDC）、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル（PFE）、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素（C）、触媒担持微粒子、および、熱硬化性樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつであるから、電極に必要な通電性を備え、かつ、その金属皮膜がPTFEを含む場合には、PTFEの介在によって電極と電解質膜との接合性が良好となり、また、~~触媒担持~~触媒担持微粒子を含む場合には、電極に対する触媒の担持が確実となる。

【0022】

請求項9の発明の特徴構成は、固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電極からなる燃料電池用電解質複合体の製造方法であって、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接

接合して前記一対の電極を製造し、その一対の電極のそれぞれにおける片面に前記触媒を介在させた状態で前記電解質膜を接合し、両電極の前記電解質膜どうしを接合して製造するところにある。

【0023】

請求項9の発明の特徴構成によれば、固体高分子型の電解質膜の両面に触媒を介在させて接合される一対の電極を製造するに際し、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して製造するので、メッキ処理と圧接接合処理などの比較的簡単な処理で容易に電極を製造することができ、さらに、燃料電池用電解質複合体を製造するに際し、その電極のそれぞれにおける片面に触媒を介在させた状態で電解質膜を接合し、両電極の電解質膜どうしを接合して製造するので、電解質複合体を簡単、容易に製造することができる。

【0024】

請求項10の発明の特徴構成は、固体高分子型の電解質膜と、その電解質膜の両面に触媒を介在させて接合された一対の電極からなる燃料電池用電解質複合体の製造方法であって、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して前記一対の電極を製造し、その一対の電極を前記電解質膜の両面に対し前記触媒を介在させた状態で接合して製造するところにある。

【0025】

請求項10の発明の特徴構成によれば、固体高分子型の電解質膜の両面に触媒を介在させて接合される一対の電極を製造するに際し、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し、その金属皮膜を形成した多数の粉粒体を加圧して板状に圧接接合して製造するので、メッキ処理と圧接接合処理などの比較的簡単な処理で容易に電極を製造することができ、さらに、燃料電池用電解質複合体を製造するに際し、その電極のそれぞれを電解質膜の両面に対し触媒を介在させた状態で接合して製造するので、電解質複合体を簡単、容易に製造することができる。

【0026】

【発明の実施の形態】

本発明による燃料電池用電極、燃料電池用電解質複合体、および、それらの製造方法につき、実施の形態を図面に基づいて説明する。

固体高分子型燃料電池では、燃料電池を構成するひとつのセルが、図3に示すように、固体高分子型の電解質膜1を中心として、その電解質膜1の両面に触媒2を介在させた状態で一对の電極3が接合され、さらに、各電極3の外側に一对のセパレータ4が接合されている。

そして、一方の電極3とセパレータ4との間に形成される溝5に酸素を供給し、他方の電極3とセパレータ4との間に形成される溝5に水素を供給することによって、酸素側の電極3がカソード電極となり、水素側の電極3がアノード電極となる。

【0027】

このような固体高分子型燃料電池において、本発明による電解質複合体は、固体高分子型の電解質膜1と、その電解質膜1の両面に触媒2を介在させて接合された一对の電極3により構成され、さらに、その通気性を有する多孔質の電極3は、顕微鏡的に拡大して示すと、図2に示すように、熱可塑性樹脂3aと、その熱可塑性樹脂3aにより三次元方向にマトリクス状に担持された導電用の金属3bにより構成されている。

より詳しくは、各電極3は、粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂の粉粒体3aの表面にメッキにより金属皮膜3bを形成し、その金属皮膜3bを形成した多数の粉粒体3aを加圧して板状に圧接接合して製造され、各粉粒体3aの金属皮膜3bによりマトリクス状の導電用の金属3bが形成されている。

各電極3を構成する熱可塑性樹脂3aとしては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ABS樹脂、ポリアミド (PA)、ポリスルホン (PSU)、AS樹脂、ポリスチレン (PS)、塩化ビニリデン樹脂 (PVDC)、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂、ポリフェニレンエーテル (PFE)、メチルペンテン樹脂、および、メタクリル酸樹脂の群の中の少なくともひとつを使用することができ、導電用の金属3bとしては、後述するように、Ni、Ni系合金、Cu、Cu系合金、Au、Pt、

Pt系合金、Pd、Rh、および、Ruの群の中のひとつを使用することができる。

【0028】

つぎに、本発明による燃料電池用電極と電解質複合体の製造方法につき、実際に製造した実施例に基づいて説明する。

【0029】

(実施例1)

熱可塑性樹脂としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を選択し、平均粒径が $20\ \mu\text{m}$ の PTFE 粉粒体に対して、表面処理剤としてフッ素系カチオン界面活性剤を使用して表面調整処理を行った。具体的には、PTFE 粉粒体を 70°C の $0.75\ \text{g/L}$ $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{N}^+]\text{I}^-$ 水溶液中で 10 分間攪拌したのち十分に水洗した。なお、表面処理剤としては、フッ素系カチオン界面活性剤以外にも、フッ素系以外のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などを使用することができる。

その表面処理後の PTFE 粉粒体に対して、センシタイザーによる敏感性付与処理、十分な水洗、アクチベーターによる触媒付与処理、十分な水洗の工程を 2 回繰り返して、表面を触媒活性化した。なお、表面の触媒活性化は、上述した方法以外にも、例えば、キャタリスト付与工程と薄い酸による活性化処理工程を繰り返すことによっても行うことができる。

つぎに、無電解 Ni メッキによって、その PTFE 粉粒体の表面に金属皮膜を形成した。その Ni メッキ液の浴組成および条件を下記の表 1 に示す。

【0030】

【表 1】

硫酸ニッケル	$15\ \text{g/L}$
次亜リン酸ナトリウム	$14\ \text{g/L}$
水酸化ナトリウム	$8\ \text{g/L}$
グリシン	$20\ \text{g/L}$
pH	9.5
浴温	60°C

攪拌時間 40分

【0031】

無電解Niメッキ処理を行った後、そのPTFE粉粒体に対して、特開平9-106817に開示されたメッキ装置を使用して電解Niメッキを行った。そのNiメッキ液の浴組成および条件を下記の表2に示す。

【0032】

【表2】

スルファミン酸ニッケル	350 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	40 g/L
pH	4.5
電流密度	10 A/dm ²
浴温	50℃
陽極	Ni板
攪拌時間	60分

【0033】

電解Niメッキ処理を行った後、十分に水洗し真空減圧乾燥を1時間行った。なお、メッキ量は65.2重量%、平均メッキ膜厚は0.35 μmであった。

【0034】

このようにして得たNiメッキPTFE粉粒体に対して、片面を凹凸状に加工した金型を用いて平板プレスにて300℃、100 MPaで5分間、真空脱気しながら加圧成形して、片面が凹凸状、他の片面が平面状の長さ40 mm、幅40 mm、厚さ1 mmの成形体を得た。この成形体は燃料電池用電極の母体となるもので、その断面を観察したところ、通気性を有する多孔質であることが確認された。

さらに、その成形体の平面側の約100 μm部分を薄い硝酸で処理してNiメッキ膜を溶解させて、その部分に白金(Pt)触媒を電解メッキ法で担持させた後、固体高分子型の電解質膜となるナフィオン(スルホン基を付与したフッ素系固体電解質樹脂:デュポン社製)のアルコール分散液を塗布して含浸させた。な

お、白金触媒は 8 m g 担持された。

このようにして作製した複合体が図 1 および図 2 に示すもので、図中 1 は固体高分子型電解質膜としてのフッ素系固体電解質樹脂、2 は白金触媒、3 a は電極 3 を構成する熱可塑性樹脂としての P T F E 粉粒体、3 b は電極 3 を構成する金属としての N i であり、全体の厚みが 1. 2 m m で、自立可能なものであった。

【0035】

この複合体を一対作製し、一方をカソードとし他方をアノードとして電解質樹脂 1 側の面を互いに貼り合わせて接合し、かつ、その外側に厚さ 0. 5 m m のカーボン製のセパレータ 4 を圧着して製作したのが、図 3 に示す固体高分子型燃料電池の単セルである。

この単セルの厚みは 3. 4 m m であり、従来の単セルの厚み 5 m m に比べてかなりの薄型化が可能となる。例えば、電気自動車用として 4 0 0 セルのスタックを想定すると、従来 2 0 0 c m あったスタックが、約 1 3 6 c m で済む計算となる。

さらに、この単セルのカソード側に大気中の酸素を供給し、アノード側に市販の水素ガスボンベから水素ガスを供給して、5 0 ℃～9 0 ℃の恒温槽中で起電力を測定し、比較例として市販の固体高分子型燃料電池の単セルを使用してその起電力も測定した。起電力はガス供給開始から 2 分後の値であり、その結果を下記の表 3 に示す。

【0036】

【表 3】

	5 0 ℃	6 0 ℃	7 0 ℃	8 0 ℃	9 0 ℃
実施例	0. 5 8 9 V	0. 5 8 8 V	0. 5 8 0 V	0. 5 7 8 V	0. 5 7 5 V
比較例	0. 5 7 9 V	0. 5 7 1 V	0. 0 0 0 V	0. 0 0 0 V	0. 0 0 0 V

【0037】

この表 3 から明らかなように、本発明の燃料電池用電極および電解質複合体によれば、5 0 ℃の雰囲気下において 0. 5 8 9 V の電圧を取り出すことができ、9 0 ℃の雰囲気下においても 0. 6 V に近い電圧を取り出すことができる。

起電力はアノード表面の保湿性に大きく影響され、電荷担体である水素イオンがアノードからカソードに移動する際、水和水も一緒に移動するが、アノード側の水分が枯渇してしまうと、それ以上電圧を取り出すことは不可能となる。

したがって、水分の蒸発しやすい高温下では作動しなくなる可能性が高いが、本発明の電極および電解質複合体によれば、電極の片側表面が酸の処理によりエッチングされているため、電解質膜との界面が入り組んだ構造となり、水分の保湿効果が向上したので90℃での作動も可能となった。

【0038】

この実施例1では、熱可塑性樹脂の粉粒体の表面に金属皮膜としてNi皮膜を形成した例を示したが、Ni皮膜以外にも、Ni系合金皮膜、Ni系複合皮膜、Cu皮膜、Cu系合金皮膜、Cu系複合皮膜、Au皮膜、Pt皮膜、Pt系合金皮膜、Pd皮膜、Rh皮膜、および、Ru皮膜の群の中から選ばれたひとつの皮膜を形成して実施することができ、また、Ni-P、Ni-B、Ni-Cu-P、Ni-Co-P、Ni-Cu-Bの群の中から選ばれたひとつの皮膜を形成して実施することもできる。

【0039】

(実施例2)

熱可塑性樹脂としてメタクリル酸樹脂の一例であるポリメチルメタアクリレート(PMMA)を選択し、平均粒径が10 μ mのPMMA粉粒体に対して、実施例1と同様の表面調整処理を行い、かつ、無電解Ni-P T F Eメッキを行って、PMMA粉粒体の表面に金属皮膜を形成した。そのNi-P T F Eメッキ液の浴組成および条件を下記の表4に示す。

【0040】

【表4】

硫酸ニッケル	15 g/L
次亜リン酸ナトリウム	14 g/L
水酸化ナトリウム	8 g/L
グリシン	20 g/L
P T F E (粒径0.3 μ m)	15 g/L

界面活性剤	0.5 g/L
pH	9.5
浴温	90℃
攪拌時間	40分

【0041】

無電解Ni-P T F Eメッキ処理を行った後、十分に水洗し真空減圧乾燥を5時間行った。なお、メッキ量は59.1重量%、平均メッキ膜厚は0.32 μ mであった。

【0042】

このようにして得たNi-P T F EメッキPMMA粉粒体に対して、平均粒径が5 μ mの炭酸カルシウム粒子を5重量部となるように均一に混合し、凹凸状に加工した金型を用いて平板プレスにて400℃、100MPaで5分間、真空脱気しながら加圧成形して、両面が凹凸状の長さ40mm、幅40mm、厚さ1mmの成形体を得た。この燃料電池用電極の母体となる成形体の断面を観察したところ、緻密な平面であったが、成形体を希薄な酸を含む水で処理して炭化カルシウムを溶解させたところ、通気性を有する多孔質になることが確認された。

さらに、その成形体の片面に白金触媒を電解メッキ法で担持させた後、固体高分子型の電解質膜となるナフィオン（スルホン基を付与したフッ素系固体電解質樹脂：デュポン社製）のアルコール分散液を塗布して含浸させた。なお、白金触媒は8mg担持された。

【0043】

このようにして作製した複合体が図4に示すもので、図中1は固体高分子型電解質膜としてのフッ素系固体電解質樹脂、2は白金触媒、3は電極であり、全体の厚みが1.3mmで、自立可能なものであった。この電極3も、顕微鏡的に拡大すると、やはり図2に示すような形態であり、熱可塑性樹脂としてのPMMA粉粒体3aの表面が、金属としてのNi 3bにより被覆されていた。

この複合体を一対作製し、一方をカソードとし他方をアノードとして電解質樹脂1側の面を互いに貼り合わせて接合し、かつ、その外側に厚さ0.5mmのカーボン製のセパレータ4を圧着して製作したのが、図5に示す固体高分子型燃料

電池の単セルである。

この単セルの厚みは3.6mmであり、この単セルを使用して、実施例1と同様に50℃～90℃の恒温槽中で起電力を測定したところ、やはり、90℃の雰囲気下においても0.6Vに近い電圧を取り出すことができた。

【0044】

この実施例2では、熱可塑性樹脂の粉粒体の表面に金属皮膜としてNi-P T F E皮膜を形成した例、換言すると、金属皮膜を形成する際に、その金属皮膜中に金属以外のP T F E微粒子を包含させた例を示したが、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)以外にも、ポリエチレン(P E)、ポリプロピレン(P P)、ABS樹脂、ポリアミド(P A)、ポリスルホン(P S U)、AS樹脂、ポリスチレン(P S)、塩化ビニリデン樹脂(P V D C)、フッ化ビニリデン樹脂、P F A樹脂、ポリフェニレンエーテル(P F E)、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂、炭素(C)、触媒担持微粒子、および、熱硬化性樹脂の群の中から選ばれた少なくともひとつの微粒子を包含させて実施することができる。

【0045】

〔別実施形態〕

上述の実施例1と実施例2では、燃料電池用電解質複合体を製造するに際し、一对の電極3のそれぞれにおける片面に触媒2を介在させた状態で電解質膜1を接合し、両電極3の電解質膜1どうしを接合して製造する例を示したが、図6に示すように、一对の電極3を電解質膜1の両面に対し触媒2を介在させた状態で接合して製造することもできる。

なお、各電極3に対するセパレータ4の接合は、電解質膜1に対する電極3の接合の前後いずれにおいても可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1による燃料電池用電極と電解質複合体の製造工程を示す説明図

【図2】

図1および図4におけるA部分を顕微鏡的に拡大した模式図

【図3】

実施例 1 による燃料電池の単セルを示す説明図

【図 4】

実施例 2 による燃料電池用電極と電解質複合体の製造工程を示す説明図

【図 5】

実施例 2 による燃料電池の単セルを示す説明図

【図 6】

別実施例形態による燃料電池用電極と電解質複合体の製造工程を示す説明図

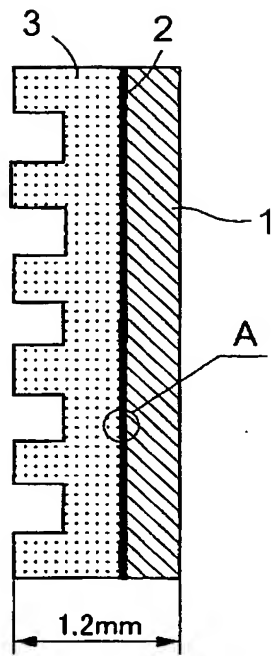
【符号の説明】

- 1 電解質膜
- 2 触媒
- 3 電極
- 3 a 電極を構成する熱可塑性樹脂
- 3 b 電極の金属である金属皮膜

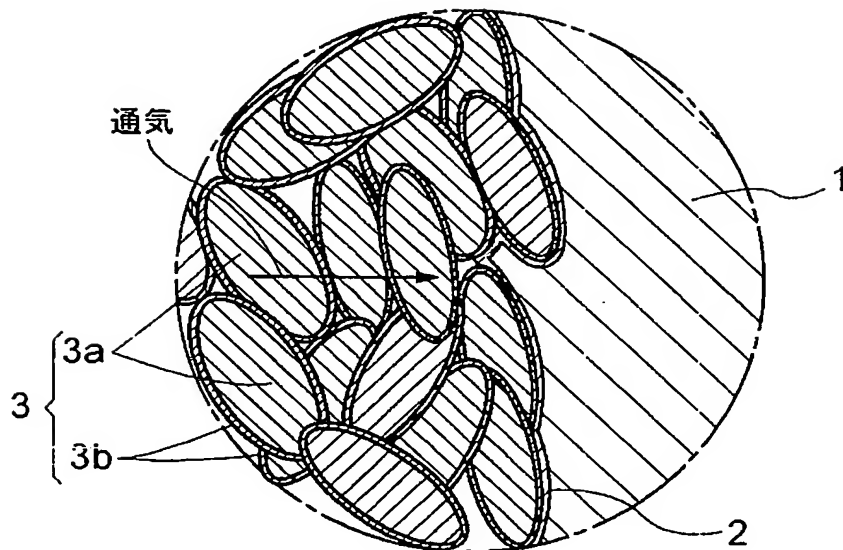
【書類名】

図面

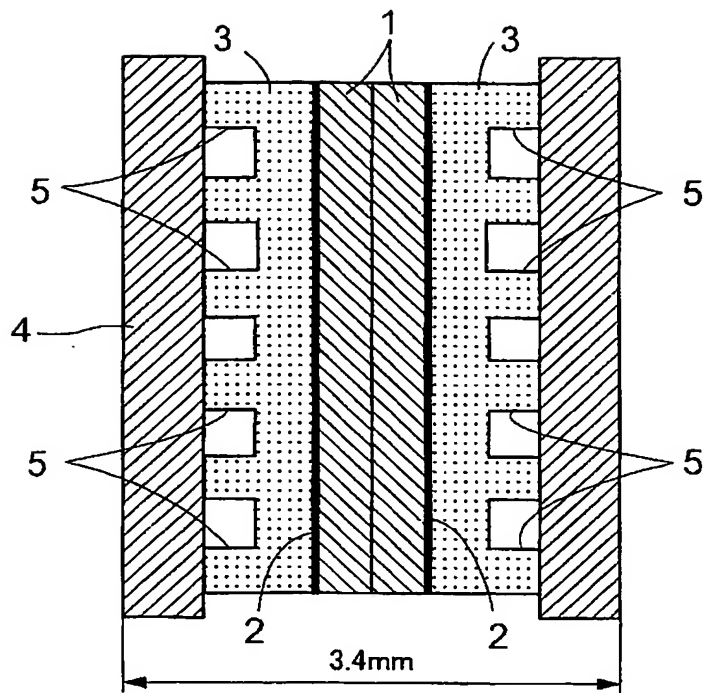
【図 1】



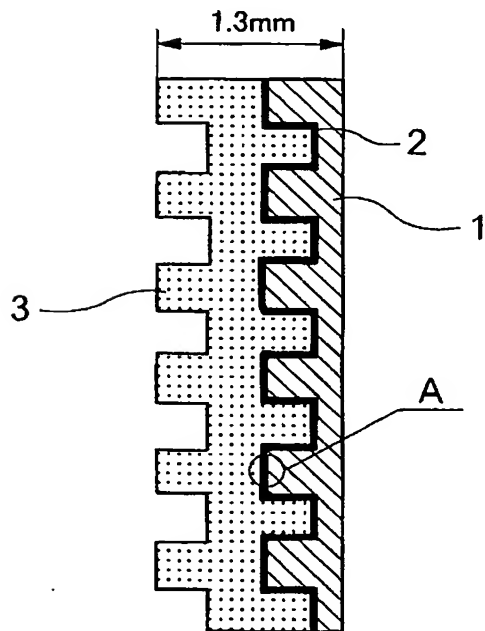
【図 2】



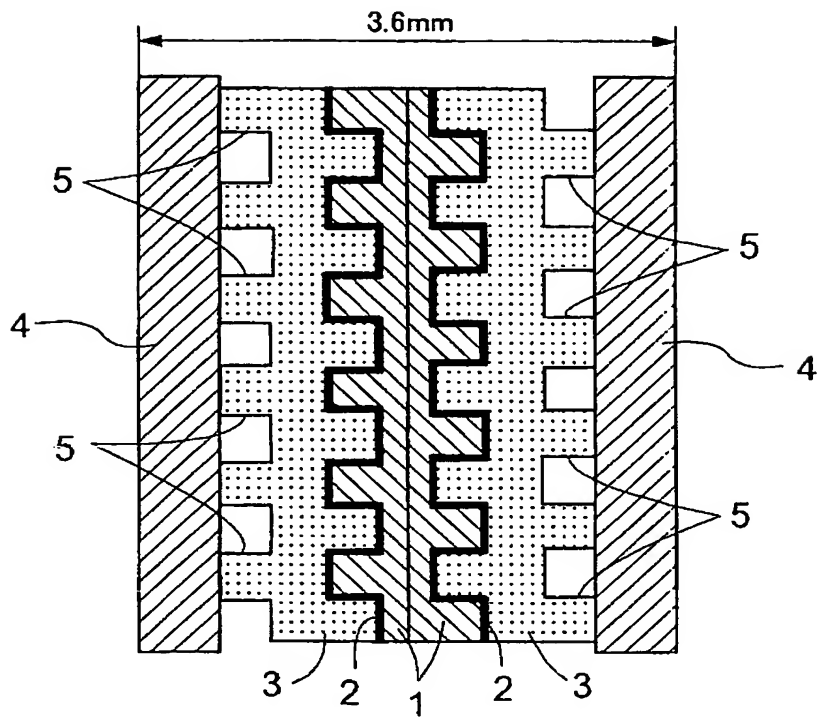
【図 3】



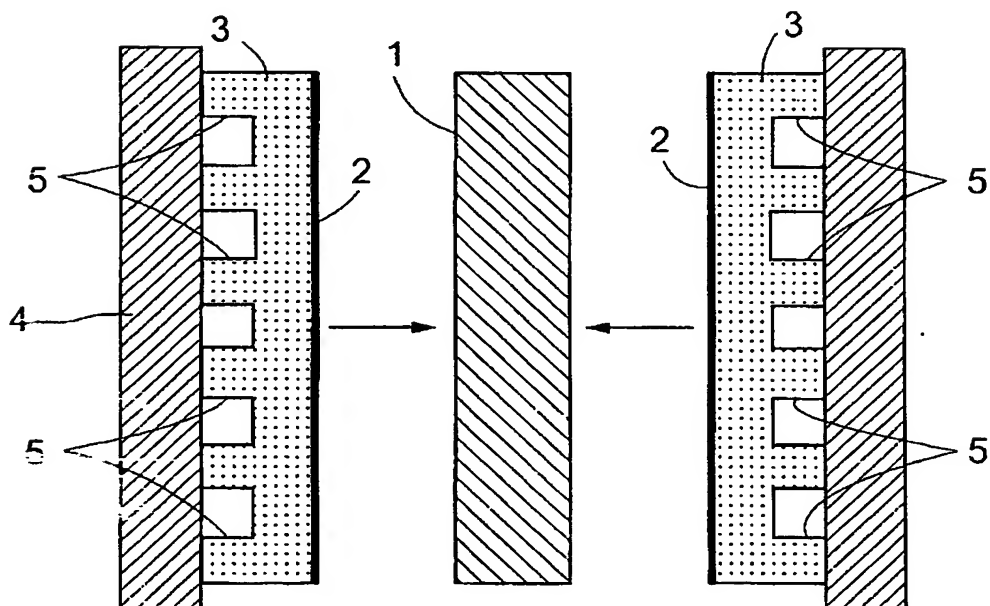
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池のコストダウンと薄型化の可能な燃料電池用電極と電解質複合体およびそれらの製造方法。

【解決手段】 多孔質の熱可塑性樹脂と三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなる電極 3、電解質膜 1 と一対の電極 3 からなり、電極 3 が、多孔質の熱可塑性樹脂と三次元方向にマトリクス状に担持された金属からなる電解質複合体、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成して加圧する電極の製造方法、および、電解質膜 1 と一対の電極 3 からなり、メッキによって熱可塑性樹脂からなる多数の粉粒体の表面に金属皮膜を形成し加圧して電極 3 を製造し、電極 3 の片面に触媒 2 を介在させて電解質膜 1 を接合し電解質膜 1 どうしを接合するか、電極 3 を電解質膜 1 の両面に対し触媒 2 を介在させて接合する電解質複合体の製造方法。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 2 - 3 0 6 1 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 3 6 3 6 4]

- | | |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 1 2 月 6 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 福井県福井市和田中町奥宮川 3 番地の 4 |
| 氏 名 | 清川メッキ工業株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 1 9 9 4 年 6 月 1 0 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 福井市和田中 1 丁目 4 1 4 番地 |
| 氏 名 | 清川メッキ工業株式会社 |

特願 2 0 0 2 - 3 0 6 1 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 1 9 7 4 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 8 月 2 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

福井県福井市白方町字 5 - 1 0

氏 名

株式会社田中化学研究所

2. 変更年月日

1 9 9 3 年 5 月 2 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0

氏 名

株式会社田中化学研究所

特願 2 0 0 2 - 3 0 6 1 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 6 1 6 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

福井県福井市文京 4 丁目 2 3 番 1 号

氏 名

日華化学株式会社

特願2002-306153

出願人履歴情報

識別番号

[000004008]

1. 変更年月日

2000年12月14日

[変更理由]

住所変更

住所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

氏名

日本板硝子株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 0 6 1 5 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[5 0 2 3 8 1 2 6 5]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

福井県福井市経田1丁目105番3号

氏 名

高島 正之